

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In a liquid crystal display element which has performed orientation treatment for making a substrate face of two sheets which pinches a liquid crystal carry out orientation of the liquid crystal, A liquid crystal display element, wherein the 2nd orientation layer from which uneven shape controlled to carry out orientation towards a request [ on said substrate ] of a liquid crystal on the 1st orientation layer and the 1st orientation layer was made is formed.

[Claim 2] The liquid crystal display element according to claim 1, wherein said uneven shape is controlled by impressing an electric field or a magnetic field to said liquid crystal layer when forming the 2nd orientation layer.

[Claim 3] In a liquid crystal display element which has performed orientation treatment for making a substrate face of two sheets which pinches a liquid crystal carry out orientation of the liquid crystal, A manufacturing method of a liquid crystal display element forming the 1st orientation layer in said substrate beforehand, and forming further a polymer precursor which mixed the 2nd orientation layer beforehand in a liquid crystal by polymerizing on it.

[Claim 4] A manufacturing method of the liquid crystal display element according to claim 3 polymerizing said polymer precursor impressing an outer field to a liquid crystal layer so that a liquid crystal layer may produce a desired pre tilt when forming said 2nd orientation layer.

[Claim 5] A manufacturing method of the liquid crystal display element according to claim 3, wherein said outer field is an electric field or a magnetic field.

[Claim 6] A manufacturing method of the liquid crystal display element according to claim 3 with which said 1st orientation layer is characterized by having the orientation force which produces perpendicular orientation power, level orientation force, or a pre tilt.

[Claim 7] A manufacturing method of the liquid crystal display element according to claim 3 using ultraviolet rays, an electron beam, or visible light since said polymer precursor is polymerized.

[Claim 8] A manufacturing method of the liquid crystal display element according to claim 3 mixing a substance which absorbs ultraviolet rays, an electron beam, or visible light in said liquid crystal.

---

**DETAILED DESCRIPTION**


---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Industrial Application]** This invention relates to the manufacturing method of a liquid crystal display element used for information machines and equipment, television, or various electrical scoreboards, especially the manufacturing method of a liquid-crystal-orientation layer.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** in TN (the twist — nematic) mold liquid crystal display element used from the former, In order to carry out orientation of the liquid crystal beforehand, methods, such as rubbing with cloth etc. the field where a liquid crystal touches, are used (M. Schadt and W.Helfrich:Appl.Phys.Lett., 18(1971)127, etc.).

**[0003]** about a STN (the super twist — nematic) mold liquid crystal display element. In order to attain large scale-ization of a display, the orientation of the liquid crystal is made to produce a pre tilt beforehand (T. refer to drawing 6 for J.Schffer and J.Nehring:Appl.Phys.Lett., 45(1984)1021, etc.).

**[0004]** In SH (super HOMEOTOROPIKKU) mold liquid crystal display element with a large viewing angle. The liquid crystal is changed into the perpendicular orientation state which inclined only beforehand using the liquid crystal which has negative dielectric anisotropy, and the oriented state of a liquid crystal is made into a level oriented state by an applied electric field (H. Schadt:SID'82 Digest(1982)244). Although the above visualizes the electric field response of an element on both sides of an element with a polarizing plate, The mode in which the electric field response of an element can be recognized not using a polarizing plate is also developed by containing a dichroic pigment in a liquid crystal (G. H.Heilmeier and L.A.Zanoni:Appl.Phys.Lett., 13(1968)91). In order not to use a polarizing plate in this mode, it has the possibility of a paper white display.

**[0005]** The display device using a ferroelectric liquid crystal with the memory nature which enables a mass display was also developed very in influence the term at 1:00. The thing commercialized now is a thing which used a certain horizontal orientation process from the former. However, since this has what is called a very narrow difference angle between the bistable states which a ferroelectric liquid crystal has, contrast with a dark display has not been taken. Then, the trial which leans and opens the orientation of a liquid crystal using a diagonal vapor deposition method method etc., and enlarges an angle is made (the collection of the 12th liquid crystal debate drafts the one ream F12 32 pages or Japan Display 'the collections 12 and 3 of 86 drafts 464 pages etc.).

**[0006]** Although the former and diagonal vapor deposition method method (JP,63-32162,B), the method (JP,04-70812,A) which used the orienting film, etc. were devised about the orientation treatment art of giving a pre tilt, there was almost no way an exact high pre tilt angle was realizable with high-reliability. The way a desired pre tilt was realizable was recently devised by using the complex of low-molecular liquid crystal and a polymer liquid crystal as an orienting film (JP,4-234018,A etc.).

**[0007]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** However, in the Prior art, long term reliability or the homogeneity in the inside of a display device had a technical problem in high pre tilt orientation treatment with the bad long term reliability of orientation which is used especially for a STN type liquid crystal display element. Also in the method of using the complex of low-molecular liquid crystal and a polymer liquid crystal as an orienting film, since it was necessary to form in a substrate the orienting film which contained the liquid crystal beforehand, technical problems — it is very difficult to realize uniformly the exact pre tilt which is not fit for mass production over the whole display screen — occurred. Since it was with a diagonal vapor deposition method method also in the mode using a ferroelectric liquid crystal, it had technical problems, like it is very difficult to realize an exact pre tilt, homogeneity, and reliability.

**[0008]** Then, in TN type and a level orientation guest host liquid crystal display device, the place made into the purpose of this invention in orientation sufficient long term reliability, It is in the place which realizes an exact and uniform pre tilt and sufficient long term reliability in a STN type, SH type, a perpendicular orientation guest host type, and a ferroelectric liquid crystal type liquid crystal display element. Also let it be the purpose to provide the method of the good orientation treatment of mass production nature.

**[0009]**

**[Means for Solving the Problem]** In a liquid crystal display element which has performed orientation treatment for a manufacturing method of a liquid crystal display element of this invention to make a substrate face of two sheets which pinches a liquid crystal carry out orientation of the liquid crystal, The 1st orientation layer is beforehand formed in said substrate, and a polymer precursor which mixed the 2nd orientation layer beforehand in a liquid crystal was further formed by polymerizing on it. When forming said 2nd orientation layer, said polymer precursor was polymerized impressing an outer field to a liquid crystal layer so that a liquid crystal layer may produce a desired pre tilt. It is characterized by said outer field being an electric field or a magnetic field. Said 1st orientation layer has the orientation force which produces perpendicular orientation power, level orientation force, or a pre tilt. Since said polymer precursor was polymerized, ultraviolet rays, an electron beam, or visible light was used. A substance which absorbs ultraviolet rays, an electron beam, or visible light in said liquid crystal is mixed. Hereafter, details of this invention are shown in an example.

**[0010]****[Example]**

(Example 1) This example shows the example to which this invention was applied in the usual STN type liquid crystal display element. Drawing 1 is an easy figure showing one copy of the section of the STN type liquid crystal display element of this example. The manufacturing method of the empty panel for enclosing a liquid crystal first is shown. The horizontal orientation process was performed to the surface of the electrodes 2 and 7 of the two substrates 1 and 8 with an electrode as the 1st orientation layer 3 and 6, and it fixed so that a gap might be set to about 5 micrometers combining two substrates, as a processing direction served as the twist 270 degrees. Next, although the liquid crystal 9 is enclosed with this gap, this liquid crystal is explained. To SS5004 (made by Chisso Corp.), as a chiral ingredient, the liquid crystal mixed CB15 so that the spiral pitch of a liquid crystal might be 4/3 time the thickness of a liquid crystal layer. Biphenyl methacrylate was mixed 0.5% as a polymer precursor for furthermore forming the 2nd orientation layer 4 and 5 in this liquid crystal. This mixture was enclosed with the previous empty panel, and it irradiated with ultraviolet rays, impressing an electric field so that the tilt angle of a liquid crystal may be about 20 degrees in a liquid crystal phase. The 2nd orientation layer 4 and 5 with unevenness as this showed to drawing 1 was formed in the substrate face. The polarizing plate was stuck on the both sides of this display device, and it was considered as completion. In this way, although 70 \*\* of produced liquid crystal display elements were neglected for 500 hours, the disorder of orientation was not produced at all. Aging was not seen even if it measured the pre tilt in the time of the non-electric field of a liquid crystal. Since the shape of surface type also includes particle shape greatly rather than the 1st orientation layer, orientation force is considered to be strong and to be hard to produce aging.

[0011]In the case of ultraviolet rays, the light used for a polymerization can use it, even if intensity is strong and it is weak, but a polymer precursor polymerizes enough in two or less 10 mW/cm. About wavelength, the wavelength of 300 nm – about 400 nm is good. When wavelength is shorter than 300 nm, it becomes the same treatment as an electron beam. When wavelength is longer than 400 nm, it becomes the same treatment as visible light. To use an electron beam, thickness of a substrate is enough made thin and it is necessary to make it an electron beam arrive to an inside. About intensity, it was the same as that of ultraviolet rays, and polymerized enough. If a polymer precursor or a sensitizer is used, it can also polymerize in visible light.

[0012]Since the polymers which the quantity in which polymers adhere to a substrate face increases, and remain into a liquid crystal will decrease that much if it irradiates with the light used for a polymerization from both sides of a display device, Hayes at the time of impressing an electric field decreases, and contrast improves. Of course, a polymer precursor polymerizes enough also the exposure from one side.

[0013]Since a polymerization would arise only near the electrode surface if the ultraviolet ray absorbent is put in the liquid crystal, the polymers which remain in a liquid crystal further decreased in number, Hayes decreased, and contrast improved. As an ultraviolet ray absorbent, anthracene, coronene of the small ultraviolet ray absorbent of sensitization, etc. are preferred.

[0014]An acrylate system, an epoxy system besides a methacrylate system as shown here, etc. can be similarly used for the polymer precursor to be used. If not much long and slender as a form of a compound, in order that the polymers which lack in stiffness may generate, it is not helpful as an orientation layer. If it can do, upright molecular shape is good in the form which connected the aromatic ring etc. The smaller one of the birefringence which a polymer precursor has is good. The other thermosetting resin of a photo-setting resin can also be used. What is necessary is just to heat in that case, in order to polymerize. 4% or less of the content to the liquid crystal of a polymer precursor is desirable. When an electric field is impressed as it is more than this, Hayes occurs between the polymers and the liquid crystal which exist in an inside, and light scattering arises.

[0015]The same effect was acquired even if it impressed the magnetic field, without using an electric field, in order to give pre tilt orientation force to the 2nd orientation layer. The same effect was acquired, even if it irradiated with lights, such as ultraviolet rays, the polymer precursor was polymerized and it formed the 2nd orientation layer, while carrying out pre tilt orientation after \*\* also performed orientation treatment which has the conventional pre tilt orientation force and enclosed the liquid crystal not using outer fields, such as an electric field or a magnetic field.

[0016]About the element which constitutes STN modes (or SBE, OMI, etc.), such as orientation treatment in a liquid crystal, a chiral ingredient, and the 1st orientation layer, thickness of a liquid crystal layer, a substrate, an electrode, and a polarizing plate, conventional technology is applicable as it is.

[0017](Example 2) This example shows the example to which this invention was applied about the case where it combines with the panel in which dielectric anisotropy carried out perpendicular orientation processing of the negative liquid crystal. Drawing 2 is a figure showing briefly the one-copy section of the liquid crystal display element of this example. The manufacturing method of the empty panel for enclosing a liquid crystal first is shown. Perpendicular orientation processing was performed to the electrode surface, the two substrates, the electrode 2 and the substrates 1 and 8 with seven, as the 1st orientation layer 3 and 6, and rubbing of that surface was further carried out in the one direction lightly (this processing is not necessarily required). It fixed so that a gap might be set to about 5 micrometers combining these two substrates. Next, although the liquid crystal 9 is enclosed with inter-electrode [ this ], this liquid crystal is explained. The liquid crystal mixed nonylbiphenyl methacrylate 1% as a polymer precursor for forming the 2nd orientation layer in RDP00775 (made in Roddick). This mixture was enclosed with the previous empty panel, and it irradiated with ultraviolet rays in the state where incline only and perpendicular orientation is carried out in the liquid crystal phase. The 2nd orientation layer 4 and 5 with unevenness as this showed to drawing 2 was formed in the substrate face. If rubbing is not performed in the one direction after carrying out perpendicular orientation processing as the 1st orientation layer, unevenness of the 2nd orientation layer is perpendicularly suitable to a substrate. The polarizing plate was stuck on the both sides of this display device, and it

was considered as completion. In this way, although 70 \*\* of produced liquid crystal display elements were neglected for 500 hours, the disorder of orientation was not produced at all. Aging was not seen even if it measured the tilt angle in the time of the non-electric field of a liquid crystal. Since the shape of surface type also includes particle shape greatly rather than the 1st orientation layer, orientation force is considered to be strong and to be hard to produce aging.

[0018]In the case of ultraviolet rays, the light used for a polymerization can use it, even if intensity is strong and it is weak, but a polymer precursor polymerizes enough in two or less 10 mW/cm. About wavelength, the wavelength of 300 nm – about 400 nm is good. When wavelength is shorter than 300 nm, it becomes the same treatment as an electron beam. When wavelength is longer than 400 nm, it becomes the same treatment as visible light. To use an electron beam, thickness of a substrate is enough made thin and it is necessary to make it an electron beam arrive to an inside. About intensity, it was the same as that of ultraviolet rays, and polymerized enough. If a polymer precursor or a sensitizer is used, it can also polymerize in visible light.

[0019]Since the polymers which the quantity in which polymers adhere to a substrate face increases, and remain into a liquid crystal will decrease that much if it irradiates with the light used for a polymerization from both sides of a display device, Hayes at the time of impressing an electric field decreases, and contrast improves. Of course, a polymer precursor polymerizes enough also the exposure from one side.

[0020]Since a polymerization would arise only near the electrode surface if the ultraviolet ray absorbent is put in the liquid crystal, the polymers which remain in a liquid crystal further decreased in number, Hayes decreased, and contrast improved. As an ultraviolet ray absorbent, anthracene, coronene of the small ultraviolet ray absorbent of sensitization, etc. are preferred.

[0021]An acrylate system, an epoxy system besides a methacrylate system as shown here, etc. can be similarly used for the polymer precursor to be used. The other thermosetting resin of a photo-setting resin can also be used. What is necessary is just to heat in that case, in order to polymerize.

[0022>About the element which constitutes SH modes, such as orientation treatment in a liquid crystal, a chiral ingredient, and the 1st orientation layer, a substrate, an electrode, and a polarizing plate, conventional technology is applicable as it is.

[0023](Example 3) This example shows the case where the dichroic pigment 10 is mixed in Example 2 not using [ instead ] a polarizing plate. Drawing 3 is a figure showing briefly the one-copy section of the liquid crystal display element of this example. The manufacturing method of a fundamental element is the same as Example 2. The points which mixed the dichroic pigment S-344 (made by Mitsui Toatsu Dye Co., Ltd.) 2% to the liquid crystal differ.

Thereby, the pigment color and the display device which becomes transparent by electric field removal have been manufactured by the applied electric field. Although 70 \*\* of this display device was neglected in the reliability of orientation for 500 hours, the disorder of orientation was not produced at all. Aging was not seen even if it measured the tilt angle in the time of the non-electric field of a liquid crystal.

[0024>About the element which constitutes guest host type perpendicular orientation mode, such as a liquid crystal, a dichroic pigment, orientation treatment in the 1st orientation layer, a substrate, and an electrode, conventional technology is applicable as it is.

[0025](Example 4) This example showed the example which applied this invention to the usual TN mode. Drawing 4 is an easy figure showing the one-copy section of the liquid crystal display element of this example. The manufacturing method of the empty panel for enclosing the liquid crystal 9 first is shown. The horizontal orientation process was performed to the electrode surface, the two substrates, the electrode 2 and the substrates 1 and 8 with seven, as the 1st orientation layer 3 and 6, and it fixed so that a gap might be set to about 7 micrometers combining two substrates, as a processing direction served as the twist 90 degrees. Next, although the liquid crystal 9 is enclosed with inter-electrode [ this ], this liquid crystal is explained. To SS5004 (made by Chisso Corp.), as a chiral ingredient, the liquid crystal mixed CB15 so that the spiral pitch of a liquid crystal might be 4 or more times of the thickness of a liquid crystal layer. Benzo yloxy phenyl acrylate was mixed 1.5% as a polymer precursor for furthermore forming the 2nd orientation layer in this liquid crystal. This mixture was enclosed with the previous empty panel, and it irradiated with ultraviolet rays in the liquid crystal phase. The 2nd orientation layer 4 and 5 with unevenness as this showed to drawing 4 was formed in the substrate face. The polarizing plate was stuck on the both sides of this display device, and it was considered as completion. In this way, although 70 \*\* of produced liquid crystal display elements were neglected for 500 hours, the disorder of orientation was not produced at all. Since the shape of surface type also includes particle shape greatly rather than the 1st orientation layer, orientation force is considered to be strong and to be hard to produce aging.

[0026]The conditions of Example 1 can be used about polymerization conditions, the additive agent at the time of a polymerization, and a polymer precursor.

[0027>About the element which constitutes TN modes, such as orientation treatment in a liquid crystal, a chiral ingredient, and the 1st orientation layer, thickness of a liquid crystal layer, a substrate, an electrode, and a polarizing plate, conventional technology is applicable as it is.

[0028]By mixing a dichroic pigment in a liquid crystal in this example, transparence and the display device which serves as coloring of a pigment color by no electric field impressing are producible by an applied electric field. The long term reliability in orientation improved also in this case.

[0029](Example 5) This example shows the example to which this invention was applied in the liquid crystal display element which used the ferroelectric liquid crystal. Drawing 5 is easy \*\* which shows the one-copy section of the liquid crystal display element of this example. The horizontal orientation process was performed to the surface, the

two substrates, the electrode 2 and the substrates 1 and 8 with seven, as the 1st orientation layer, and it pasted together mutually so that 2.2 micrometers of gaps and a rubbing direction might lap. The thing which mixed the polymer precursor biphenyl acrylate for forming the 2nd orientation layer ZLI3488 by Merck Co. 0.2% was enclosed with this gap as a liquid crystal. Next, temperature up of this panel was carried out to 100 \*\*, and then it cooled slowly to 80 \*\*, the electric field was impressed so that a pre tilt might be 20 degrees in a cholesteric phase, and it irradiated with ultraviolet rays from both sides of the panel in this state, and the 2nd orientation layer as annealed to a room temperature after that and shown in drawing 5 was formed. In this way, in the obtained liquid crystal display element, when the difference angle between the bistable states of a liquid crystal was inserted with \*\*\*\* and a polarizing plate about 45 degrees and the electrooptics characteristic was measured, the luminosity almost equal to the transmissivity of a polarizing plate was obtained, and contrast was 50:1 or more. Change of orientation was not seen, even if the reliability of the oriented state was high and it neglected 50 \*\* for 200 hours. Since the shape of surface type also includes particle shape greatly rather than the 1st orientation layer, orientation force is considered to be strong and to be hard to produce aging.

[0030]What is necessary is just to adjust an electric field arbitrarily so that a liquid crystal may become a pre tilt of a request in a cholesteric phase or a nematic phase when setting up a pre tilt.

[0031]The liquid crystal used by this example is a ferroelectric liquid crystal in an operating-temperature field, and needs to have a cholesteric phase or a nematic phase in the temperature range which forms the 2nd orientation layer. However, what is necessary is just to have a phase similar to this, since the 2nd orientation phase can be formed with the phase which will answer if powerful outer fields, such as a smectic A phase, are impressed.

[0032]About the thickness of a liquid crystal layer, it is a thing decided on the size and the balance with a bistability of a pre tilt, and is not generally decided. However, if it is for 1.5-2.5 micrometers mostly, it is \*\*\*\*\* to practical use.

[0033]It can use, if it is the thing shown in the previous example about the polymer precursor which forms the 2nd orientation layer.

[0034]About the element which constitutes the mode using ferroelectric liquid crystals, such as orientation treatment in the 1st orientation layer, a substrate, an electrode, and a polarizing plate, conventional technology is applicable as it is.

[0035]

[Effect of the Invention]By this invention, the 2nd orientation layer is formed by a very easy method in almost all the liquid crystal display elements developed from the former above.

Therefore, the long term reliability of a liquid-crystal-orientation state, the long-term stability of a pre tilt angle, and the homogeneity of an oriented state have been improved.

When this invention was used, the SBE type display device which was not put in practical use since orientation reliability was conventionally bad could be realized, and it became possible to raise display performance much more. Also in the display device using a ferroelectric liquid crystal, since the method orientation of slanting was realizable by a very cheap method, the very bright good mass display of contrast could be supplied cheaply.

---

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

**[Drawing 1]** It is a figure showing briefly the one-copy section of the liquid crystal display element of Example 1.

**[Drawing 2]** It is a figure showing briefly the one-copy section of the liquid crystal display element of Example 2.

**[Drawing 3]** It is a figure showing briefly the one-copy section of the liquid crystal display element of Example 3.

**[Drawing 4]** It is a figure showing briefly the one-copy section of the liquid crystal display element of Example 4.

**[Drawing 5]** It is a figure showing briefly the one-copy section of the liquid crystal display element of Example 5.

**[Drawing 6]** It is a figure showing briefly the one-copy section of the conventional STN type liquid crystal display element.

**[Description of Notations]**

1 Substrate

2 Electrode

3 The 1st orientation layer

4 The 2nd orientation layer

5 The 2nd orientation layer

6 The 1st orientation layer

7 Electrode

8 Substrate

9 Liquid crystal

10 Dichroic pigment

11 Ferroelectric liquid crystal

12 Layer system

---

## CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette]Printing of amendment by the regulation of 2 of Article 17 of Patent Law

[Section classification] The 2nd classification of the part VI gate

[Publication date]January 19 (2001.1.19), Heisei 13

[Publication No.]JP,6-347795,A

[Date of Publication]December 22 (1994.12.22), Heisei 6

[Annual volume number] Publication of patent applications 6-3478

[Application number]Japanese Patent Application No. 5-140948

[The 7th edition of International Patent Classification]

G02F 1/1337 505

[F1]

G02F 1/1337 505

[Written amendment]

[Filing date]April 3, Heisei 12 (2000.4.3)

[Amendment 1]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]Claim

[Method of Amendment]Change

[Proposed Amendment]

[Claim(s)]

[Claim 1]In a liquid crystal display element by which a liquid crystal is pinched between substrates of a couple and it comes to give orientation treatment to at least one substrate among substrates of said couple, A liquid crystal display element which said one substrate has the 1st orientation layer and the 2nd orientation layer, carries out orientation of said liquid crystal so that it may have a tilt angle to said one substrate, and is characterized by things.

[Claim 2]In the liquid crystal display element according to claim 1,

A liquid crystal display element characterized by coming to give a horizontal orientation process or perpendicular orientation processing to said 1st orientation layer.

[Claim 3]A liquid crystal display element to which said 2nd orientation layer is characterized by the surface being uneven shape in the liquid crystal display element according to claim 1 or 2.

[Claim 4]A process of forming the 1st orientation layer in said substrate in a method of manufacturing a liquid crystal display element by which a liquid crystal is pinched between substrates of a couple and it comes to give orientation treatment to at least one substrate among substrates of said couple, And a manufacturing method of a liquid crystal display element possessing a process of forming the 2nd orientation layer on said 1st orientation layer.

[Claim 5]In the liquid crystal display element according to claim 4,

A manufacturing method of a liquid crystal display element providing further a process of performing a horizontal orientation process or perpendicular orientation processing, in said 1st orientation layer.

[Claim 6]a liquid crystal is pinched between substrates of a couple — in a method of manufacturing a liquid crystal display element to which orientation treatment was performed, to at least one substrate among substrates of said couple, A process of forming the 1st orientation layer in said one substrate, a process of enclosing a liquid crystal containing a polymer precursor between substrates of said couple, And a manufacturing method of a liquid crystal element providing a process of polymerizing said polymer precursor and forming the 2nd orientation layer on said 1st substrate after enclosing said liquid crystal between substrates of said couple.

[The amendment 2]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0001

[Method of Amendment]Change

[Proposed Amendment]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to a liquid crystal display element used for information machines and equipment, television, or various electrical scoreboards, and a manufacturing method for the same.

[Amendment 3]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0009

[Method of Amendment]Change

[Proposed Amendment]

[0009]

[Means for Solving the Problem]In order to solve an aforementioned problem, a liquid crystal display element of this

invention, In a liquid crystal display element by which a liquid crystal is pinched between substrates of a couple and it comes to give orientation treatment to at least one substrate among substrates of said couple, It has the 1st orientation layer and 2nd orientation layer in said substrate, and orientation of said liquid crystal is carried out so that it may have a tilt angle to said one substrate. In this liquid crystal display element, if it comes to give a horizontal orientation process or perpendicular orientation processing to said 1st orientation layer, it may be desirable and that surface of said 2nd orientation layer may be uneven shape. In a method of manufacturing a liquid crystal display element by which according to an example of a manufacturing method of a liquid crystal display element of this invention a liquid crystal is pinched between substrates of a couple and it comes to give orientation treatment to at least one substrate among substrates of said couple, A process of forming the 1st orientation layer in said substrate, and a process of forming the 2nd orientation layer on said 1st orientation layer are provided. If a process of performing a horizontal orientation process or perpendicular orientation processing is further provided in said 1st orientation layer in the above-mentioned manufacturing method, according to [ it is desirable and ] the other examples of a liquid crystal display element of this invention. In a method of pinching a liquid crystal between substrates of a couple and manufacturing a liquid crystal display element to which orientation treatment was performed to at least one substrate among substrates of said couple, After enclosing a process of forming the 1st orientation layer in said one substrate, a process of enclosing a liquid crystal containing a polymer precursor between substrates of said couple, and said liquid crystal, between substrates of said couple, a process of polymerizing said polymer precursor and forming the 2nd orientation layer on said 1st substrate is provided.

---



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-347795

(43)公開日 平成6年(1994)12月22日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1337	5 0 5	9225-2K 9225-2K		

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平5-140948	(71)出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(22)出願日	平成5年(1993)6月11日	(72)発明者	小林 英和 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
		(72)発明者	千野 英治 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
		(72)発明者	矢崎 正幸 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名) 最終頁に続く

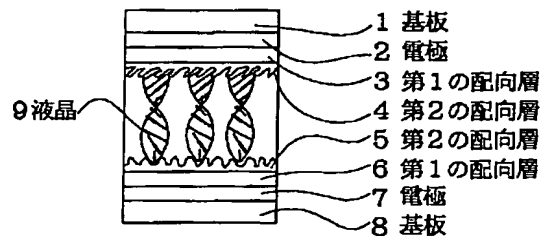
(54)【発明の名称】 液晶表示素子およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 従来の液晶表示素子における液晶の配向信頼性を向上させる。また液晶の配向に、簡単に信頼性の高い均一性の良いプレティルトを与える方法を提供する。

【構成】 電極付き基板上に形成された第1の配向層の上に、液晶中に溶解した高分子前駆体を重合することにより第2の配向層を形成する。その際外場を印加することにより自由にプレティルトを設定できる。

【効果】 液晶配向状態の長期信頼性、プレティルト角の長期安定性、配向状態の均一性を改善することができた。また強誘電性液晶を用いた表示素子においても、極めて明るくコントラストの良好な大容量のディスプレイを安価に製造できるようになった。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液晶を挟持する2枚の基板表面に、液晶を配向させるための配向処理を施してある液晶表示素子において、前記基板上に第1の配向層と、第1の配向層の上に液晶を所望の方向に配向させるように制御された凹凸形状が作り込まれた第2の配向層が形成されていることを特徴とする液晶表示素子。

【請求項2】 前記凹凸形状が、第2の配向層を形成する際に前記液晶層に電界または磁界を印加することにより制御されることを特徴とする請求項1記載の液晶表示素子。

【請求項3】 液晶を挟持する2枚の基板表面に、液晶を配向させるための配向処理を施してある液晶表示素子において、前記基板に予め第1の配向層を形成しておき、さらにその上に第2の配向層を、液晶中に予め混合しておいた高分子前駆体を重合することにより形成したことを特徴とする液晶表示素子の製造方法。

【請求項4】 前記第2の配向層を形成する際に、液晶層が所望のプレティルトを生じるように、液晶層に外場を印加しながら前記高分子前駆体を重合したことを特徴とする請求項3記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項5】 前記外場が電界または磁界であることを特徴とする請求項3記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項6】 前記第1の配向層が垂直配向力、水平配向力またはプレティルトを生じさせる配向力を有することを特徴とする請求項3記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項7】 前記高分子前駆体を重合するために紫外線、電子線または可視光を用いたことを特徴とする請求項3記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項8】 前記液晶中に紫外線、電子線または可視光を吸収する物質を混合することを特徴とする請求項3記載の液晶表示素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は情報機器、テレビ、あるいは各種電光掲示板などに用いられる液晶表示素子の製造方法、特に液晶配向層の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から用いられているTN（ツイストネマチック）型液晶表示素子においては、液晶を予め配向させるために液晶が接する面を布などでこする等の方法が用いられている（M. Schadt and W. Helfrich: Appl. Phys. Lett., 18 (1971) 127など）。

【0003】 STN（スーパーツイストネマチック）型液晶表示素子については、ディスプレイの大容量化を図るために液晶の配向に予めプレティルトを生じさせている（T. J. Schaffer and J. Nehring: Appl. Phys. Lett., 45 (1984) 1021など、図6参照）。

4) 1021など、図6参照）。

【0004】 また視角の広いSH（スーパーホメオトロピック）型液晶表示素子では、負の誘電異方性を有する液晶を用いて、液晶を予めわずかに傾いた垂直配向状態としておき、電界印加で液晶の配向状態を水平配向状態とする（H. Schadt: SID '82 Digest (1982) 244）。以上は偏光板で素子を挟んで素子の電界応答を可視化するのであるが、液晶に2色性色素を含有することにより偏光板を用いず素子の電界応答を認識することができるモードも開発されている（G. H. Heilmeyer and L. A. Zannoni: Appl. Phys. Lett., 13 (1968) 91）。このモードにおいては偏光板を用いなくともバーホワイト表示の可能性を持つ。

【0005】 大容量ディスプレイを可能とするメモリー性を持つ強誘電性液晶を用いた表示素子も1時期極めて勢力的に開発された。現在商品化されつつある物は、従来からある水平配向処理を用いた物である。ところがこれは強誘電性液晶の持つ双安定状態間のいわゆる開き角が極めて狭いために表示が暗い、コントラストがとれていない。そこで斜方蒸着法などを用いて液晶の配向を傾けて開き角を大きくする試みがなされている（第12回液晶討論会予稿集1連F12 32ページ、あるいはJapan Display '86 予稿集12、3464ページなど）。

【0006】 またプレティルトをもたせる配向処理技術については従来、斜方蒸着法（特公昭63-32162）、配向膜を用いた方法（特開平04-70812）などが考案されているが、高信頼性で正確な高いプレティルト角を実現できる方法はほとんどなかった。最近になって、低分子液晶と高分子液晶の複合体を配向膜として用いることにより所望のプレティルトを実現できる方法が考案された（特開平4-234018など）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところが従来の技術では配向の長期信頼性が悪い、とくにSTN型液晶表示素子に用いるような高プレティルト配向処理においては長期信頼性あるいは表示素子内部における均一性に課題があった。また、低分子液晶と高分子液晶の複合体を配向膜として用いる方法においても、予め液晶を含んだ配向膜を基板に形成する必要があるため量産に向かない、正確なプレティルトを表示画面全体にわたって均一に実現することは極めて難しい、など課題があった。また強誘電性液晶を用いたモードにおいても斜方蒸着法をもちいるために正確なプレティルト、均一性、信頼性を実現することが極めて難しいなどの課題を有していた。

【0008】 そこで本発明の目的とするところは、TN型および水平配向ゲストホスト液晶表示素子においては配向において十分な長期信頼性を、STN型、SH型、垂直配向ゲストホスト型、および強誘電性液晶型液晶表

示素子においては正確で均一なプレティルトと十分な長期信頼性を実現するところにある。また量産性の良好な配向処理の方法を提供することも目的とする。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の液晶表示素子の製造方法は、液晶を挟持する2枚の基板表面に、液晶を配向させるための配向処理を施してある液晶表示素子において、前記基板に予め第1の配向層を形成しておき、さらにその上に第2の配向層を、液晶中に予め混合しておいた高分子前駆体を重合することにより形成したことを特徴とする。また前記第2の配向層を形成する際に、液晶層が所望のプレティルトを生じるように、液晶層に外場を印加しながら前記高分子前駆体を重合したことを特徴とする。また前記外場が電界または磁界であることを特徴とする。また前記第1の配向層が垂直配向力、水平配向力またはプレティルトを生じさせる配向力を有することを特徴とする。また前記高分子前駆体を重合するために紫外線、電子線または可視光を用いたことを特徴とする。また前記液晶中に紫外線、電子線または可視光を吸収する物質を混合することを特徴とする。以下、実施例において本発明の詳細を示す。

#### 【0010】

##### 【実施例】

(実施例1) 本実施例では通常のSTN型液晶表示素子において本発明を応用した例を示す。図1は本実施例のSTN型液晶表示素子の断面の1部を示す簡単な図である。まず液晶を封入するための空パネルの製造方法を示す。2枚の電極付き基板1および8の電極2および7の表面に第1の配向層3および6として水平配向処理を施し、処理方向が270度ツイストとなるように2枚の基板を組み合わせて間隙が5 $\mu$ m程度になるように固定した。次にこの間隙に液晶9を封入するのであるが、この液晶について説明する。液晶はSS5004(チッソ社製)にカイラル成分としてCB15を、液晶の螺旋ピッチが液晶層の厚さの4/3倍になるように混合した。さらにこの液晶に第2の配向層4および5を形成するための高分子前駆体としてビフェニルメタクリレート(40)を0.5%混合した。この混合物を先の空パネルに封入して、液晶相にて液晶のティルト角が20度程度になるように電界を印加しつつ紫外線を照射した。これにより図1に示したような凹凸を持つ第2の配向層4および5が基板表面に形成された。この表示素子の裏表に偏光板を張り付けて完成とした。こうして作製した液晶表示素子を70℃500時間放置したが、配向の乱れは全く生じなかった。また液晶の無電界時でのプレティルトを測定しても経時変化は見られなかった。第1の配向層よりも表面形状が大きく粒子形状をも含むため、配向力が強く、経時変化が生じにくいと考えられる。

【0011】重合に用いる光は紫外線の場合、強度は強くても弱くても用いることができるが、10mW/cm

2以下で十分高分子前駆体は重合する。波長については300nm~400nm程度の波長がよい。300nmより波長が短い場合は電子線と同様の扱いとなる。400nmより波長が長い場合は可視光と同様の扱いとなる。電子線を用いる場合には、十分基板の厚さを薄くして電子線が内部まで届くようにする必要がある。強度については紫外線と同様で十分重合した。また高分子前駆体によっては、あるいは増感剤を用いると可視光で重合することもできる。

【0012】重合に用いる光を表示素子の両面から照射すると、高分子が基板表面に付着する量が多くなり液晶中に残る高分子がその分少なくなるので、電界を印加した際のヘイズが少なくなり、コントラストが向上する。もちろん片面からの照射でも十分高分子前駆体は重合する。

【0013】液晶中に紫外線吸収剤を入れておくと、電極表面近傍だけで重合が生じるために、さらに液晶中に残留する高分子が減少して、ヘイズが少なくなりコントラストが向上した。紫外線吸収剤としては例えばアントラセン、コロネンなど、増感作用の小さい紫外線吸収剤が好ましい。

【0014】用いる高分子前駆体には、ここに示したようなメタクリレート系のほか、アクリレート系、エポキシ系なども同様に用いることができる。化合物の形としては、余り細長いと剛直性に欠ける高分子が生成するため配向層として役に立たない。できれば芳香環などをつないだ形で剛直な分子形状がよい。また高分子前駆体のもつ複屈折性は小さい方がよい。光硬化性樹脂の他熱硬化性樹脂も用いることができる。その際、重合するためには加熱するだけでよい。高分子前駆体の液晶に対する含有量は4%以下が望ましい。これ以上であると電界を印加した時に、内部に存在する高分子と液晶の間でヘイズが発生して光散乱が生じる。

【0015】第2の配向層にプレティルト配向力を付与するために電界を用いずに磁界を印加しても同様の効果が得られた。また電界あるいは磁界などの外場を用いずとも、従来のプレティルト配向力を有する配向処理を施して、液晶を封入した後にプレティルト配向している時に紫外線などの光を照射して高分子前駆体を重合して第2の配向層を形成しても同様の効果が得られた。

【0016】液晶、カイラル成分、第1の配向層における配向処理、液晶層の厚さ、基板、電極、偏光板などSTN(あるいはSBE、OMIなど)モードを構成する要素については従来技術をそのまま応用できる。

【0017】(実施例2) 本実施例では誘電異方性が負の液晶を垂直配向処理したパネルと組み合わせた場合について本発明を応用した例を示す。図2は本実施例の液晶表示素子の1部断面を簡単に示す図である。まず液晶を封入するための空パネルの製造方法を示す。2枚の電極2および7付き基板1および8の電極表面に第1の

配向層3および6として垂直配向処理を施し、さらにその表面を軽く1方向にラビングした(この処理は必ずしも必要ではない)。この2枚の基板を組み合わせて間隙が5 $\mu$ m程度になるように固定した。次にこの電極間に液晶9を封入するのであるが、この液晶について説明する。液晶はRDP00775(ロディック社製)に第2の配向層を形成するための高分子前駆体としてノニルビフェニルメタクリレートを1%混合した。この混合物を先の空パネルに封入して、液晶相にてわずかに傾いて垂直配向している状態で紫外線を照射した。これにより図2に示したような凹凸を持つ第2の配向層4および5が基板表面に形成された。第1の配向層として垂直配向処理した後に、1方向にラビングを行わなければ、第2の配向層の凹凸は基板に対して垂直方向を向く。この表示素子の裏表に偏光板を張り付けて完成とした。こうして作製した液晶表示素子を70℃500時間放置したが、配向の乱れは全く生じなかった。また液晶の無電界時でのティルト角を測定しても経時変化は見られなかった。第1の配向層よりも表面形状が大きく粒子形状をも含むため、配向力が強く、経時変化が生じにくいと考えられる。

【0018】重合に用いる光は紫外線の場合、強度は強くても弱くても用いることができるが、10mW/cm<sup>2</sup>以下で十分高分子前駆体は重合する。波長については300nm~400nm程度の波長がよい。300nmより波長が短い場合は電子線と同様の扱いとなる。400nmより波長が長い場合は可視光と同様の扱いとなる。電子線を用いる場合には、十分基板の厚さを薄くして電子線が内部まで届くようにする必要がある。強度については紫外線と同様で十分重合した。また高分子前駆体によっては、あるいは増感剤を用いると可視光で重合することもできる。

【0019】重合に用いる光を表示素子の両面から照射すると、高分子が基板表面に付着する量が多くなり液晶中に残る高分子がその分少なくなるので、電界を印加した際のヘイズが少なくなり、コントラストが向上する。もちろん片面からの照射でも十分高分子前駆体は重合する。

【0020】液晶中に紫外線吸収剤を入れておくと、電極表面近傍だけで重合が生じるために、さらに液晶中に残留する高分子が減少して、ヘイズが少なくなりコントラストが向上した。紫外線吸収剤としては例えばアントラセン、コロンなど、増感作用の小さい紫外線吸収剤が好ましい。

【0021】用いる高分子前駆体には、ここに示したようなメタクリレート系のほか、アクリレート系、エポキシ系なども同様に用いることができる。光硬化性樹脂の他熱硬化性樹脂も用いることができる。その際、重合するためには加熱するだけでよい。

【0022】液晶、カイラル成分、第1の配向層にお

る配向処理、基板、電極、偏光板などSHモードを構成する要素については従来技術をそのまま応用できる。

【0023】(実施例3) 本実施例では実施例2において偏光板を用いず、そのかわりに2色性色素10を混合した場合について示す。図3は本実施例の液晶表示素子の1部断面を簡単に示す図である。基本的な素子の製造方法は実施例2と同じである。液晶に2色性色素S-344(三井東圧染料社製)を2%混合した点が異なる。これにより電界印加で色素色、電界除去で透明となる表示素子を製造できた。この表示素子は配向の信頼性においては、70℃500時間放置したが、配向の乱れは全く生じなかった。また液晶の無電界時でのティルト角を測定しても経時変化は見られなかった。

【0024】液晶、2色性色素、第1の配向層における配向処理、基板、電極などゲストホスト型垂直配向モードを構成する要素については従来技術をそのまま応用できる。

【0025】(実施例4) 本実施例では通常のTNモードに本発明を応用した例を示した。図4は本実施例の液晶表示素子の1部断面を示す簡単な図である。まず液晶9を封入するための空パネルの製造方法を示す。2枚の電極2および7付き基板1および8の電極表面に第1の配向層3および6として水平配向処理を施し、処理方向が90度ツイストとなるように2枚の基板を組み合わせて間隙が7 $\mu$ m程度になるように固定した。次にこの電極間に液晶9を封入するのであるが、この液晶について説明する。液晶はSS5004(チッソ社製)にカイラル成分としてCB15を、液晶の螺旋ピッチが液晶層の厚さの4倍以上になるように混合した。さらにこの液晶に第2の配向層を形成するための高分子前駆体としてベンゾイロキシフェニルアクリレートを1.5%混合した。この混合物を先の空パネルに封入して、液晶相にて紫外線を照射した。これにより図4に示したような凹凸を持つ第2の配向層4および5が基板表面に形成された。この表示素子の裏表に偏光板を張り付けて完成とした。こうして作製した液晶表示素子を70℃500時間放置したが、配向の乱れは全く生じなかった。第1の配向層よりも表面形状が大きく粒子形状をも含むため、配向力が強く、経時変化が生じにくいと考えられる。

【0026】重合条件、重合時の添加剤、高分子前駆体については実施例1の条件を用いることができる。

【0027】液晶、カイラル成分、第1の配向層における配向処理、液晶層の厚さ、基板、電極、偏光板などTNモードを構成する要素については従来技術をそのまま応用できる。

【0028】また本実施例において液晶中に2色性色素を混合することにより、電界印加で透明、電界無印加で色素色の着色となる表示素子を作製できる。この場合も配向における長期信頼性が向上した。

【0029】(実施例5) 本実施例では強誘電性液晶

を用いた液晶表示素子において本発明を応用した例を示す。図5は本実施例の液晶表示素子の1部断面を示す簡単な図である。2枚の電極2および7付き基板1および8の表面に第1の配向層として水平配向処理を施し、間隙2.2 $\mu$ m、ラビング方向が重なるように互いに張り合わせた。この間隙に、液晶としてメルク社製のZLI 3488に第2の配向層を形成するための高分子前駆体ビフェニルアクリレート0.2%混合した物を封入した。次にこのパネルを100℃に昇温して、次に80℃まで徐冷して、コレステリック相にてプレティルトが20度になるように電界を印加して、この状態でパネルの両面から紫外線を照射して、その後室温に徐冷して図5に示すような第2の配向層を形成した。こうして得られた液晶表示素子においては、液晶の双安定状態間の開き角は45度近くあり、偏光板で挟んで電気光学特性を測定したところ、ほぼ偏光板の透過率に等しい明るさが得られ、コントラストは50:1以上であった。また、配向状態の信頼性も高く、50℃200時間放置しても配向の変化はみられなかった。第1の配向層よりも表面形状が大きく粒子形状をも含むため、配向力が強く、経時変化が生じにくいと考えられる。

【0030】プレティルトを設定する際には、液晶がコレステリック相或いはネマチック相にて所望のプレティルトになるように電界を任意に調整すれば良い。

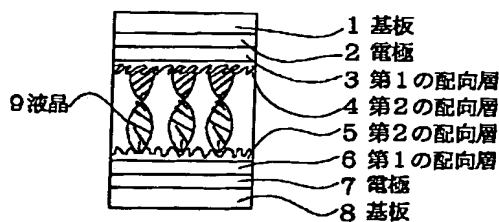
【0031】本実施例で用いる液晶は動作温度領域で強誘電性液晶であり、かつ第2の配向層を形成する温度領域でコレステリック相或いはネマチック相を持つ必要がある。ただしスメクチックA相など、強力な外場を印加すると応答する相にて第2の配向相を形成できるので、これに類似する相を持てば良い。

【0032】液晶層の厚さについては、プレティルトの大きさ及び双安定性との兼ね合いで決められる物であり、一概に決められない。ただし大抵1.5~2.5 $\mu$ mの間であれば実用に共せる。

【0033】第2の配向層を形成する高分子前駆体については先の実施例で示した物であれば用いることができる。

【0034】第1の配向層における配向処理、基板、電極、偏光板など強誘電性液晶を用いたモードを構成する要素については従来技術をそのまま応用できる。

【図1】



## 【0035】

【発明の効果】以上本発明によれば、従来から開発されてきたほとんど全ての液晶表示素子において非常に簡単な方法で第2の配向層を形成することにより、液晶配向状態の長期信頼性、プレティルト角の長期安定性、配向状態の均一性を改善することができた。本発明を用いると、従来配向信頼性が悪いために実用化されていなかったSBE型表示素子を実現でき、表示性能を一段と向上させることが可能となった。また強誘電性液晶を用いた表示素子においても、斜方配向を非常に安価な方法で実現できるために、極めて明るくコントラストの良好な大容量のディスプレイを安価に供給することができるようになった。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1の液晶表示素子の1部断面を簡単に示す図である。

【図2】 実施例2の液晶表示素子の1部断面を簡単に示す図である。

【図3】 実施例3の液晶表示素子の1部断面を簡単に示す図である。

【図4】 実施例4の液晶表示素子の1部断面を簡単に示す図である。

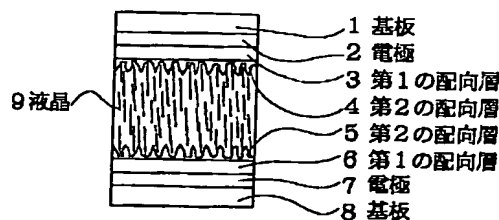
【図5】 実施例5の液晶表示素子の1部断面を簡単に示す図である。

【図6】 従来のSTN型液晶表示素子の1部断面を簡単に示す図である。

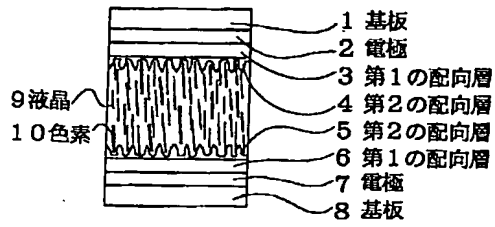
## 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 電極
- 3 第1の配向層
- 4 第2の配向層
- 5 第2の配向層
- 6 第1の配向層
- 7 電極
- 8 基板
- 9 液晶
- 10 2色性色素
- 11 強誘電性液晶
- 12 層構造

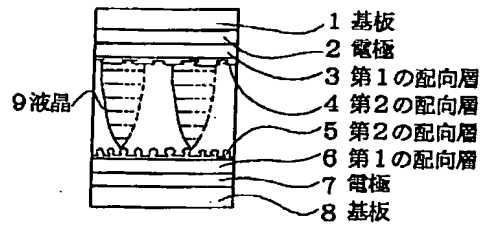
【図2】



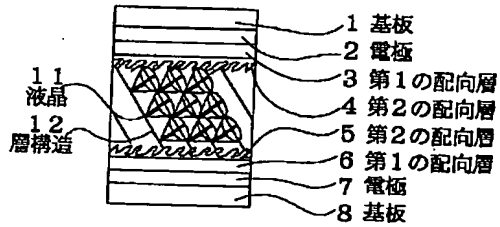
【図3】



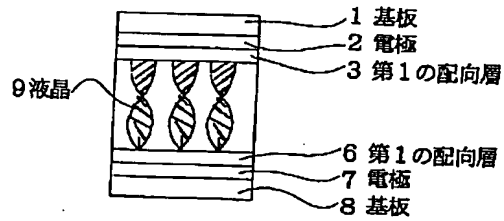
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 飯坂 英仁

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエプソン株式会社内